

## PRODUCTION OF POLYMER CONTAINING TERMINAL ALKENYL GROUP AND CURABLE COMPOSITION USING THE POLYMER

Publication number: JP2000038404

Publication date: 2000-02-08

Inventor: NAKAGAWA YOSHIKI; KITANO KENICHI; KUSAKABE MASATO; FUJITA MASAYUKI; FUJITA SUNAO

Applicant: KANEKA FUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: C09K3/10; C08F2/00; C08F4/00; C08F8/00; C08F20/00; C08F30/08; C08F299/00; C08G77/442; C09K3/10; C08F2/00; C08F4/00; C08F8/00; C08F20/00; C08F30/00; C08F299/00; C08G77/00; (IPC1-7): C08F2/00; C08F4/00; C08F8/00; C08F20/00; C08F299/00; C08G77/442; C09K3/10

- european: C08F30/08

Application number: JP19980207327 19980723

Priority number(s): JP19980207327 19980723

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2000038404

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a polymer containing a terminal alkenyl group only from a carbon-carbon bond without intervening a hetero atom and to obtain a curable composition using the polymer. **SOLUTION:** In a living radical polymerization system, a compound containing a group of the formula: CH<sub>2</sub>=CH<sub>1</sub>-CH<sub>2</sub>-Si (R<sub>1</sub> is hydrogen or a methyl group) is reacted to produce a polymer containing a terminal alkenyl group. The living radical polymerization system is a polymerization system for subjecting a vinyl-based monomer to radical polymerization by using an organic halide or a halogenated sulfonyl compound as an initiator and a transition metal complex as a catalyst. The transition metal complex used as the catalyst is a metal complex comprising an element of the group 7, 8, 9, 10 or 11 of the periodic table as a central metal.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-38404

(P2000-38404A)

(43)公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号   | F I    | テマコード(参考) |
|--------------------------|--------|--------|-----------|
| C 08 F                   | 2/00   | C 08 F | 2/00      |
|                          | 4/00   |        | 4 H 017   |
|                          | 8/00   |        | 4 J 011   |
|                          | 20/00  |        | 4 J 015   |
|                          | 299/00 |        | 4 J 027   |
|                          |        | 299/00 | 4 J 035   |

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-207327

(22)出願日 平成10年7月23日(1998.7.23)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 中川 佳樹

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘  
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

(72)発明者 北野 健一

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘  
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

(72)発明者 日下部 正人

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘  
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 末端にアルケニル基を有する重合体の製造方法及び該重合体を用いた硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 ヘテロ原子を介すことなく、炭素-炭素結合のみにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造法、ならびにそれらを用いた硬化性組成物を提供することである。

【解決手段】 リビングラジカル重合系において、一般式1で表される基を有する化合物を反応させることにより、重合体の末端にアルケニル基を有する重合体を製造することができる。



(式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチル基である。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】リビングラジカル重合系において、一般式1で表される基を有する化合物を反応させ、重合体の末端にアルケニル基を有する重合体を製造する方法。



(式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチル基である。)

【請求項2】リビングラジカル重合系が、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いて、ビニル系单量体をラジカル重合する重合系であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】触媒として用いる遷移金属錯体が、周期律表第7、8、9、10、11族元素を中心金属とする金属錯体であることを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】触媒として用いる遷移金属錯体が、銅錯体であることを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】一般式1で表される基を有する化合物が、以下の群から選ばれる化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の方法。(メタ)アリルトリメチルシラン、(メタ)アリルトリクロロシラン、(メタ)アリルフェニルジクロロシラン、(メタ)アリルメチルジクロロシラン、(メタ)アリルジメチルクロロシラン、(メタ)アリルジフェニルクロロシラン、(メタ)アリルフェニルジメチルシラン。

【請求項6】ビニル系单量体が、(メタ)アクリル系单量体であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】ビニル系单量体が、アクリル酸エステル系单量体であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載の方法により製造された重合体の末端アルケニル基をヒドロシリル化反応により架橋性シリル基に変換した、末端に架橋性シリル基を有する重合体。

【請求項9】(A)請求項1～8のいずれかに記載の方法により製造された末端にアルケニル基を有するビニル系重合体、(B)ヒドロシリル基含有化合物、からなる硬化性組成物。

【請求項10】請求項8に記載の方法により製造された末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を含有する硬化性組成物。

【請求項11】請求項9又は10に記載の硬化性組成物を用いたシーリング材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造方法、ならびに該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】末端に官能基としてアルケニル基を有す

る重合体は、適当な硬化剤と組み合わせることによって架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。例えば、末端にアルケニル基を有する重合体は、硬化剤としてヒドロシリル基含有化合物を用いることにより、あるいは光反応を利用することにより架橋硬化する。

【0003】このような、アルケニル基を末端に有する重合体の主鎖骨格として、ポリエチレンオキシド等のポリエーテル系重合体、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、あるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカブロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示され、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

【0004】ビニル系重合体の中でも、特に(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、架橋性官能基としてアルケニル基を側鎖に有する(メタ)アクリル系重合体は高耐候性の塗料等に利用されている。

【0005】ビニル系重合体は、主鎖骨格が炭素-炭素結合のみからなり、高い耐候性を示す。ビニル系重合体の分子鎖末端に、アルケニル基を導入することができれば、側鎖にアルケニル基を有するものに比較して硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。

【0006】特開平5-255415には連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いる、両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が、また、特開平5-262808には、ヒドロキシリル基を有するジスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を合成し、さらにヒドロキシリル基の反応性を利用して両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されているが、これらの方法では、両末端に確実にアルケニル基を導入することは困難であり、満足な特性を有する硬化物を得ることはできない。両末端に確実にアルケニル基を導入ためには、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題である。さらに、これらの製造方法により得られる(メタ)アクリル系重合体は、連鎖移動剤により、主鎖骨格中にヘテロ原子が導入されてしまう。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ヘテロ原子を介することなく、炭素-炭素結合のみにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の製造法、ならびにそれらを用いた硬化性組成物を提供することである。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明は、リビングラジカル重合系において、一般式1で表される基を有する化合物を反応させ、重合体の末端にアルケニル基を有する重合体を製造する方法である。



(式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチル基である。)

本発明のリビングラジカル重合系は特に限定されないが、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いて、ビニル系単量体をラジカル重合する重合系であることが好ましい。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明は、リビングラジカル重合系において、一般式1で表される基を有する化合物を反応させ、重合体の末端にアルケニル基を有する重合体を製造する方法である。



(式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチル基である。)

## 重合法

リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、コバルトポルフィリン錯体（J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943）やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの（Macromolecules, 1994, 27, 7228）、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」（Atom Transfer Radical

Polymerization: ATRP) などがあげられる。重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすく、制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、リビングラジカル重合では停止反応が起こりにくいため、分子量分布の狭い ( $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$ ) 重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0010】「リビングラジカル重合法」は、その特性上、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入可能であることから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましい。「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」（例えば、Matyj

aszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。本発明の方法においても、この原子移動ラジカル重合が好ましい。

【0011】この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。

モノマー

本発明のリビングラジカル重合に用いるビニル系モノマーとしては特に制約はなく、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ベンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル。(メタ)

30 アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロビル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロビル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロビル)ト

40 リメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-バーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-バーフルオロエチル-2-バーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-バーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸バーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジバーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-バーフルオロメチル-2-バーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-バーフルオロヘキシリエチル、(メタ)アクリル酸2-バ

ーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-バーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；バーフルオロエチレン、バーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシリマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共に重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸

とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

#### 原子移動ラジカル重合の開始剤

原子移動ラジカル重合では、限定はされないが、開始剤として、有機ハロゲン化物(例えば、 $\alpha$ 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)又はハロゲン化スルホニル化合物を用いる。具体的に例示するならば、

$C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ 、

(ただし、上の化学式中、 $C_6H_5$ はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

$R^2-C(H)(X)-CO_2R^3$ 、 $R^2-C(CH_3)(X)-C(O)R^3$ 、

$R^2-C(H)(X)-CO_2R^3$ 、 $R^2-C(H)(X)-C(O)R^3$ 、

(式中、 $R^2$ 及び $R^3$ は、同一若しくは異なって、水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

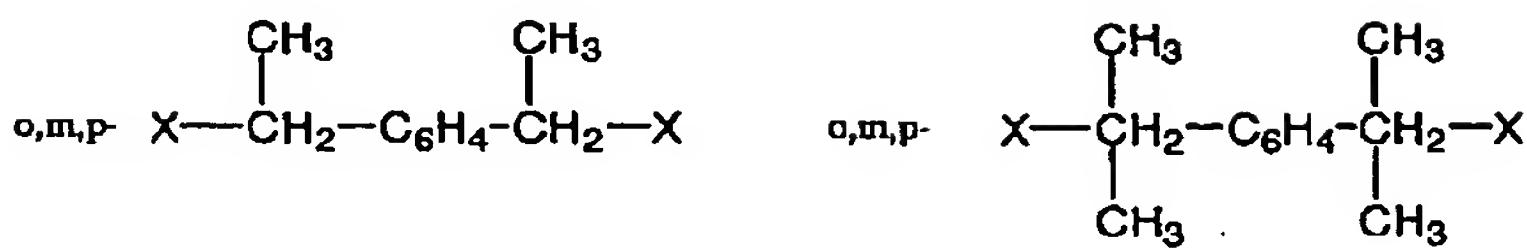
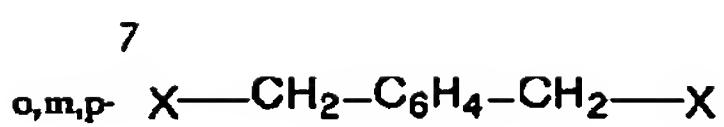
20  $R^2-C_6H_4-SO_2X$ 、

(上記の各式において、 $R^2$ 水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)等が挙げられる。

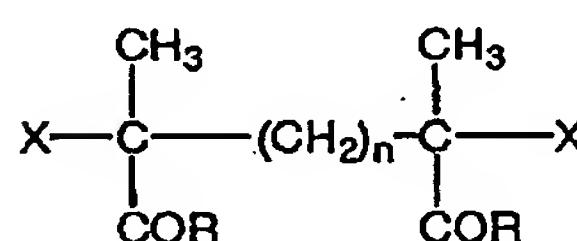
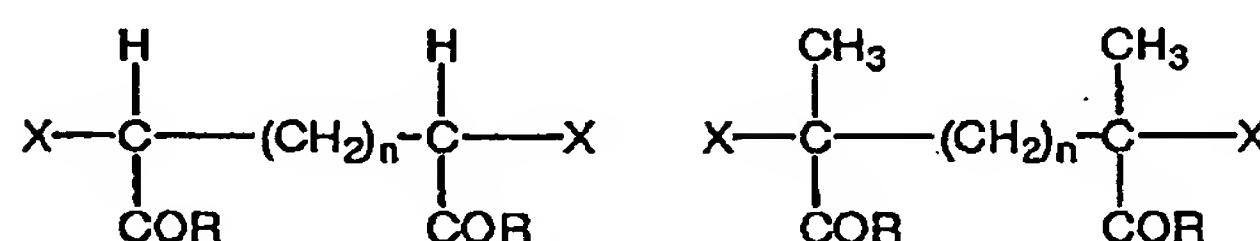
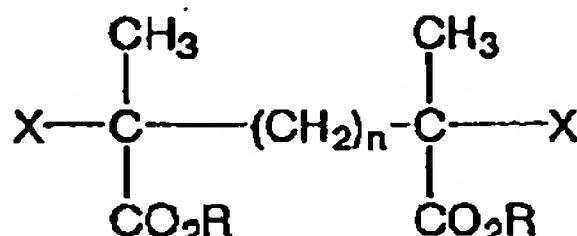
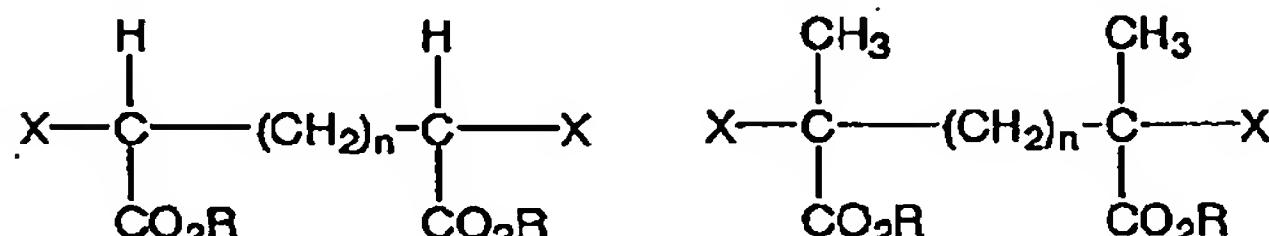
【0012】上記原子移動ラジカル重合において、開始剤として、2つ以上の開始点を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いて重合を行い、本発明の方法を実施すると、本発明のアルケニル基を1分子内に2つ以上有するビニル系重合体を製造することができる。このような開始剤を具体的に例示すれば、

【0013】

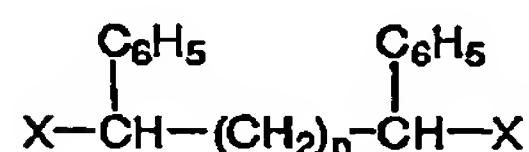
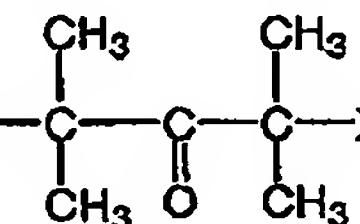
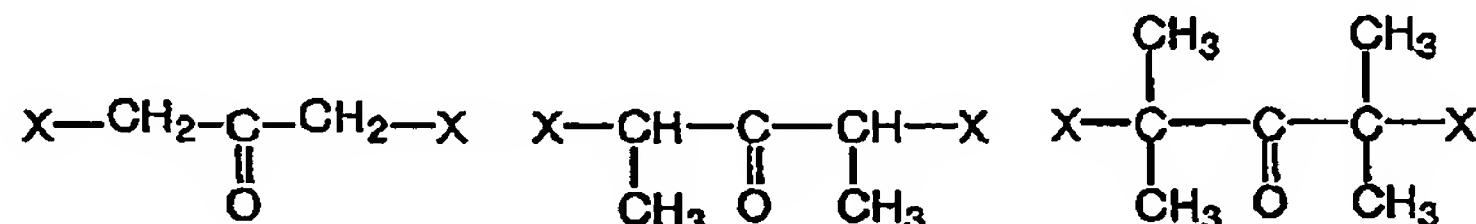
【化1】



(式中、 $\text{C}_6\text{H}_4$ はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



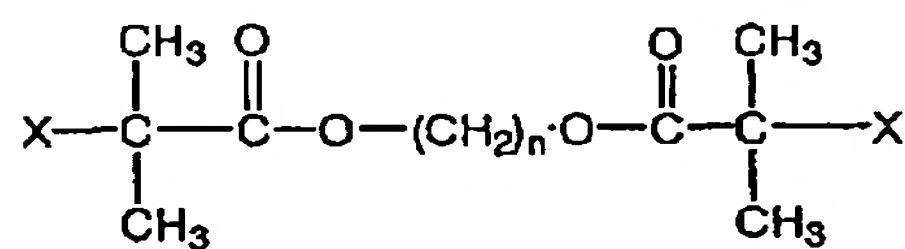
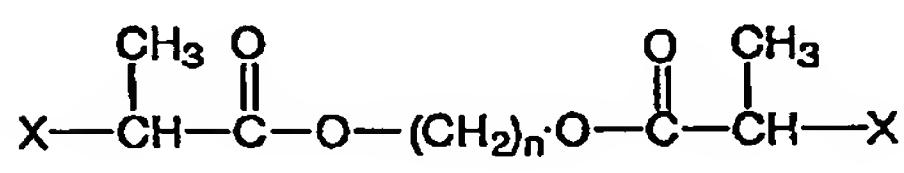
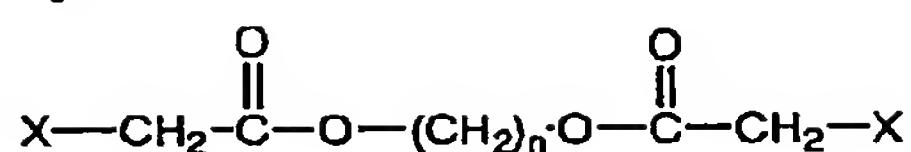
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

【0014】(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20アリール基、または炭素数7～20アラルキル基を表す。C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>は、フェニレン基を表す。nは0～20の整数を表す。Xは塩素、臭素、またはヨ

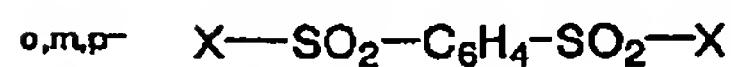
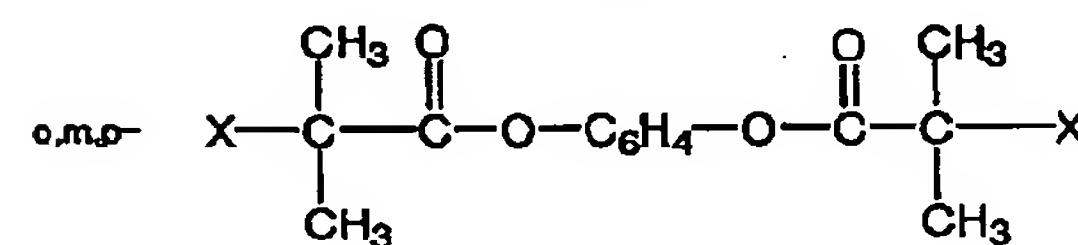
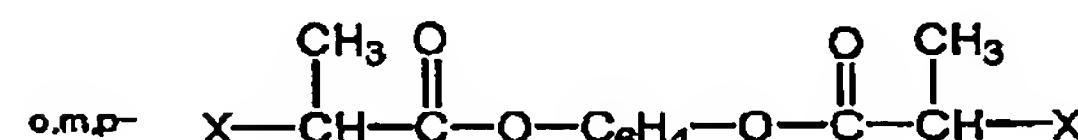
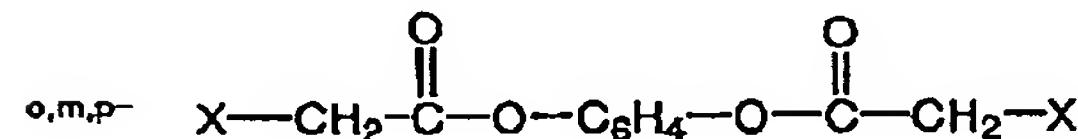
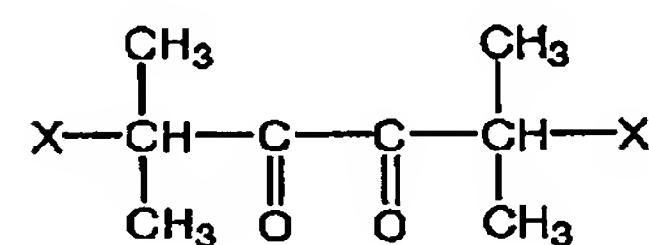
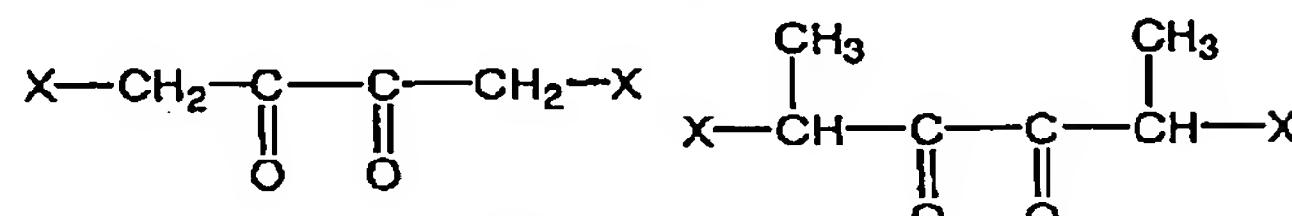
ウ素を表す。)

【0015】

【化2】



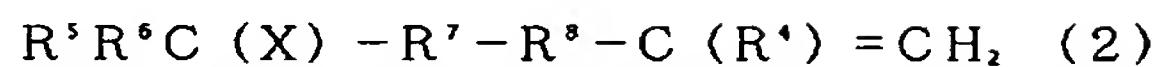
(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

【0016】(式中、Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20アリール基、または炭素数7～20アラルキル基を表す。C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>は、フェニレン基を表す。nは0～20の整数を表す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。)等が挙げられる。また、原子移動ラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の開始剤由来の主鎖末端に官能基を、他方の重合成長末端に本発明の方法によるアルケニル基を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

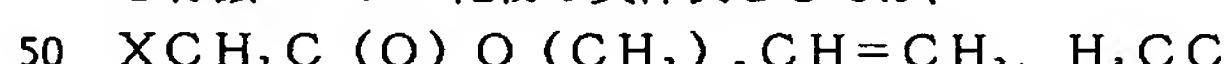
【0017】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式2に示す構造を有するものが例示される。



(式中、R'は水素、またはメチル基、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、R'は、-C(O)O-（エステル基）、-C(O)-(ケト基)、またはo-, m-, p-フェニレン基、R<sup>8</sup>は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、n-ブロビル基、イソブロビル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。R<sup>5</sup>とR<sup>6</sup>は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0018】一般式2で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、

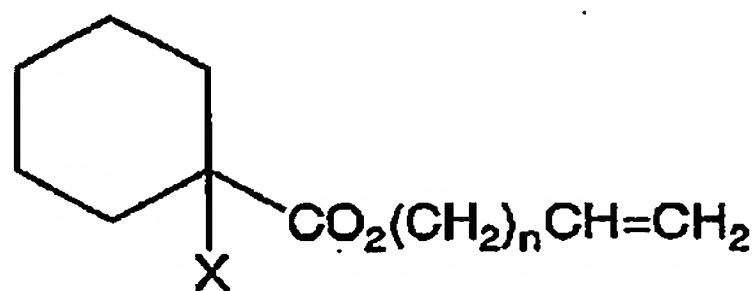


11

(H) (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> CH=CH<sub>2</sub>, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>C (H) (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> CH=CH<sub>2</sub>

[0019]

【化3】

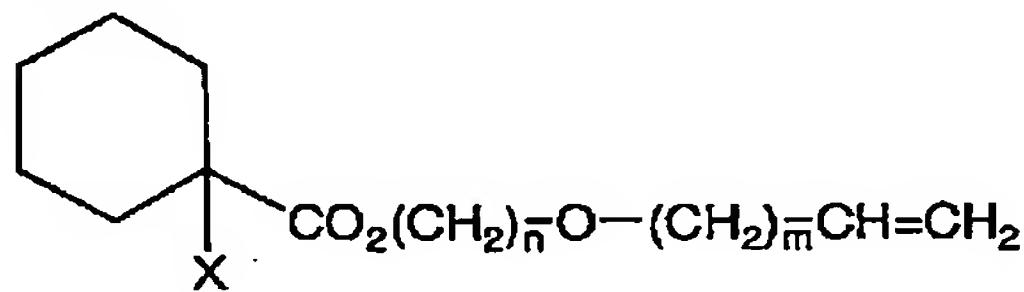


[0020] (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

XCH<sub>2</sub>C (O) O (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH=C H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>CC (H) (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH=CH<sub>2</sub>, (H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH=CH<sub>2</sub>, (H) (X) C (O) O (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>CH=CH<sub>2</sub>.

[0021]

【化4】



[0022] (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=C \*30  
H<sub>2</sub>C=C(R<sup>4</sup>)-R<sup>5</sup>-C(R<sup>6</sup>)(X)-R<sup>7</sup>-R<sup>8</sup> (3)

(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、Xは上記に同じ、R<sup>8</sup>は、直接結合、-C(O)O-（エステル基）、-C(O)-（ケト基）、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す）

R<sup>8</sup>は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基（1個以上のエーテル結合を含んでいても良い）であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R<sup>8</sup>としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R<sup>8</sup>が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R<sup>8</sup>としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

[0023] 一般式3の化合物を具体的に例示するならば、

CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>X, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>X, C H<sub>2</sub>=CHC(H)(X)CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)C(H)(X)CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC(X)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

12

\*H<sub>2</sub>, o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=C H<sub>2</sub>, o, m, p-XCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=C H<sub>2</sub>, (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(C H<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=C H<sub>2</sub>, o, m, p-XCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=C H<sub>2</sub>,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=C H<sub>2</sub>, o, m, p-XCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=C H<sub>2</sub>, o, m, p-XCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH=C H<sub>2</sub>,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

20 o, m, p-XCH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=C H<sub>2</sub>, o, m, p-XCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH=C H<sub>2</sub>,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式3で示される化合物が挙げられる。

CH<sub>2</sub>=CHC(H)(X)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC(H)(X)CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>=CHC(H)(X)CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>C(H)(X)-CO<sub>2</sub>R, C H<sub>2</sub>=CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(H)(X)-CO<sub>2</sub>R, CH<sub>2</sub>=CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(H)(X)-CO<sub>2</sub>R, CH<sub>2</sub>=CHC(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(H)(X)-CO<sub>2</sub>R, CH<sub>2</sub>=CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(H)(X)-CO<sub>2</sub>R, CH<sub>2</sub>=CHC(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(H)(X)-CO<sub>2</sub>R,

40 (H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(H)(X)-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基）等を挙げることができる。

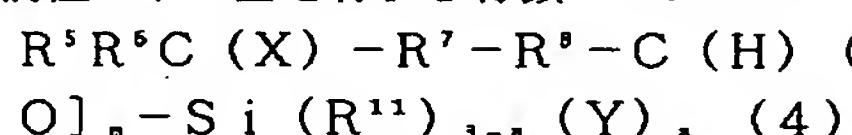
[0024] アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、

o-, m-, p-CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X, o-, m-, p-CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>X,

50 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ

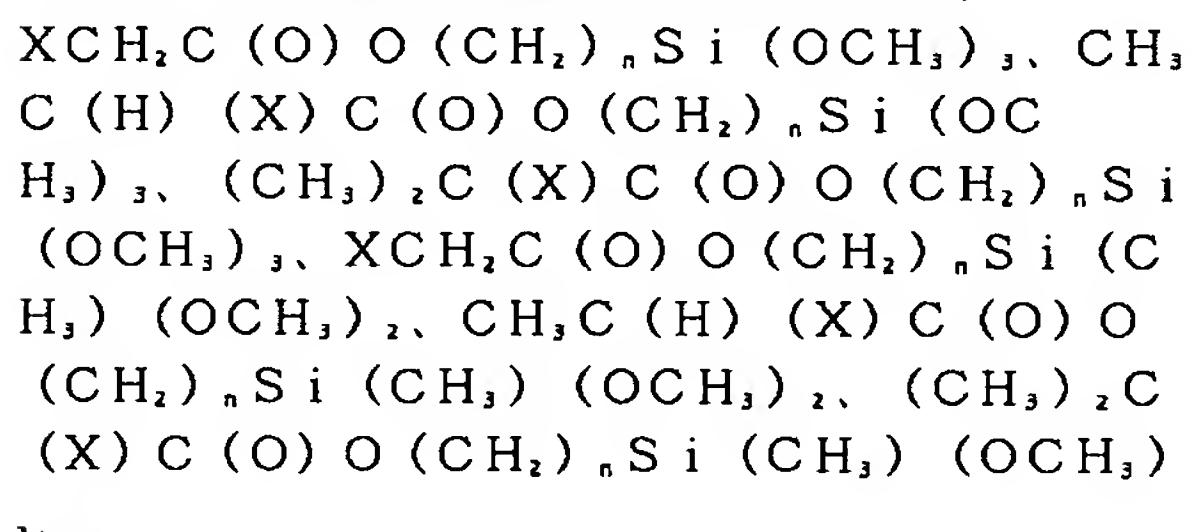
素、 $n$ は0~20の整数) 等である。

【0025】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン\*

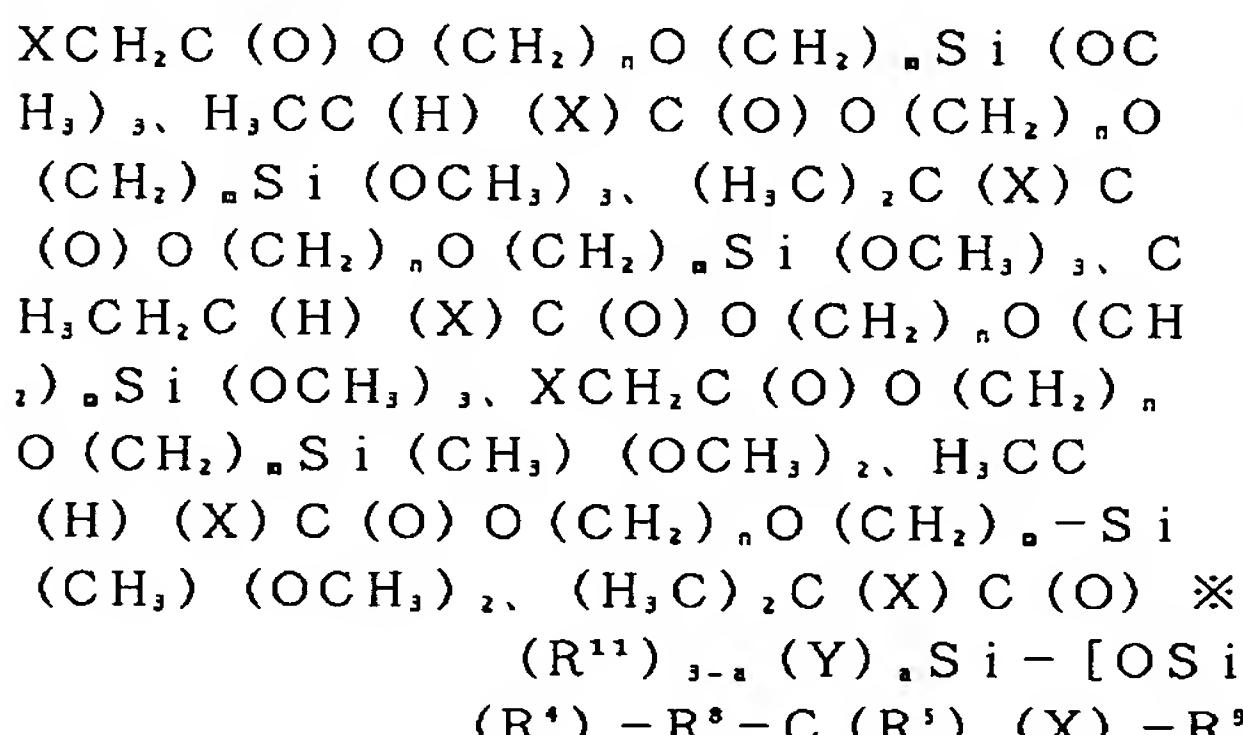


(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、Xは上記と同じ、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または(R')<sub>a</sub>SiO—(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R<sup>10</sup>またはR<sup>11</sup>が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、a+m b ≥ 1であることを満足するものとする)

一般式4の化合物を具体的に例示するならば、

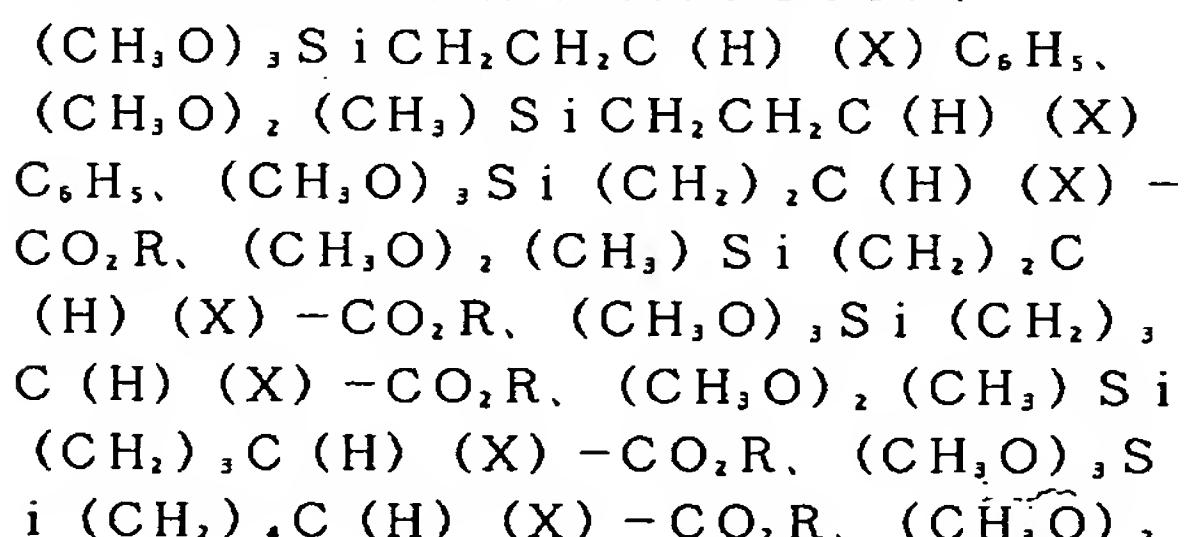


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数。)

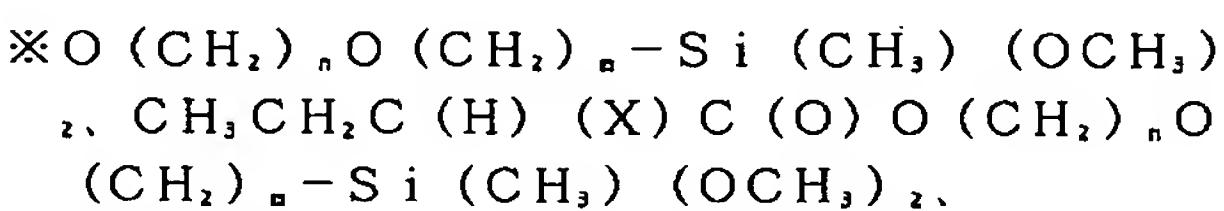
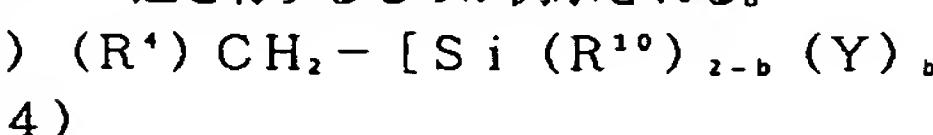


(式中、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $X$ 、 $Y$ は上記に同じ)

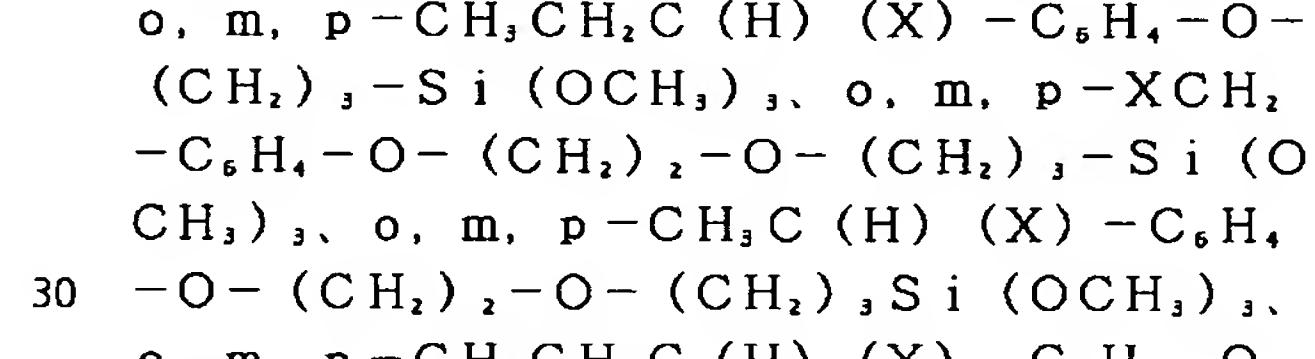
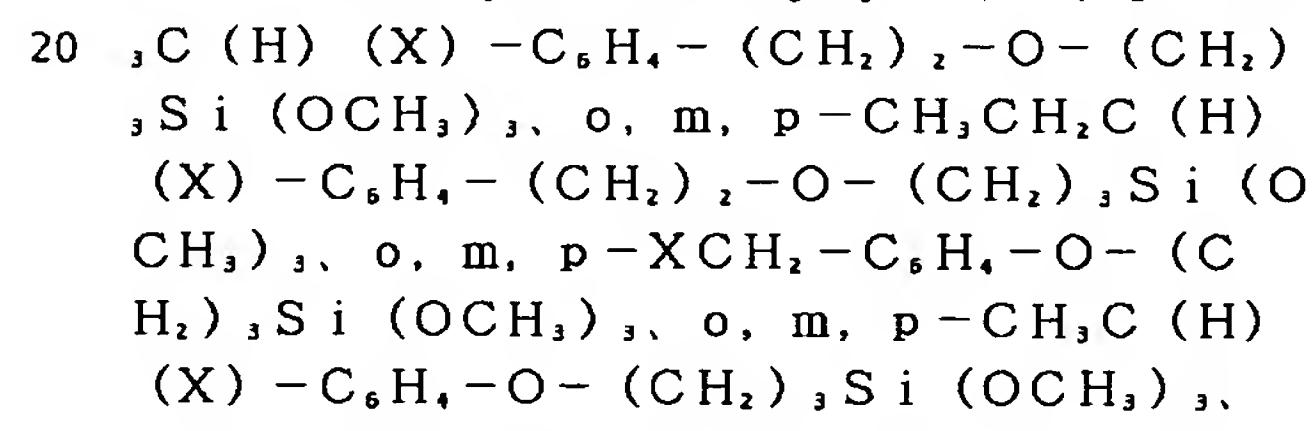
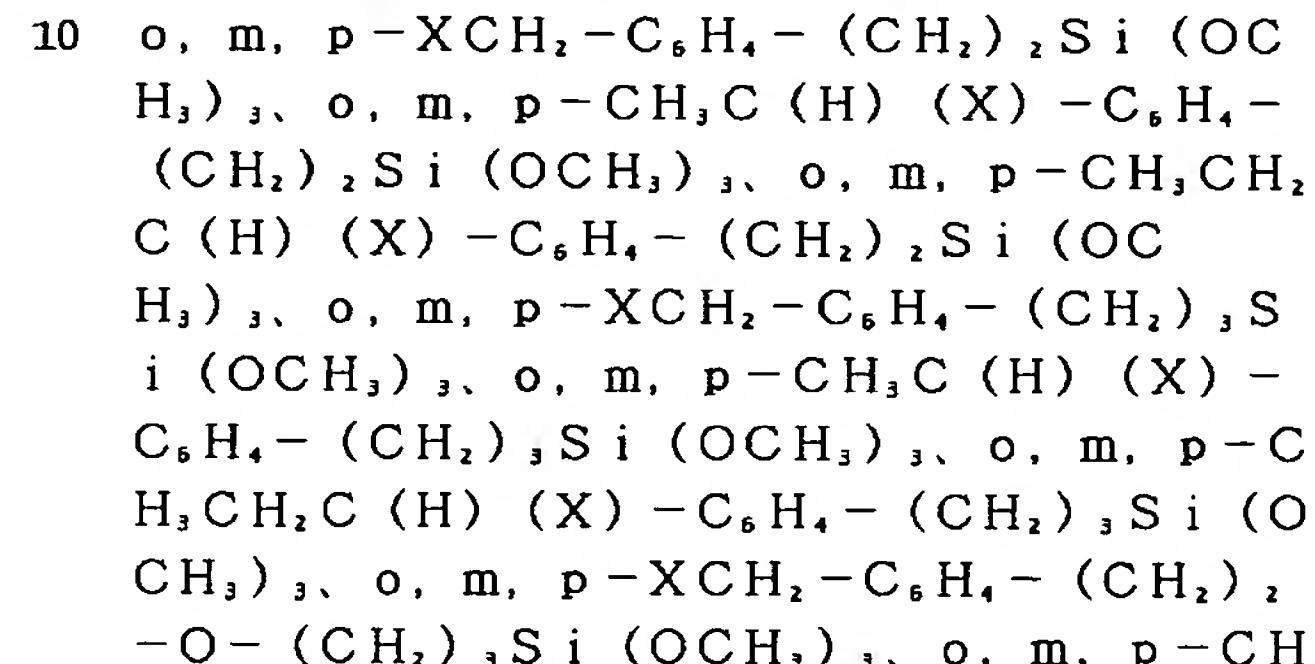
このような化合物を具体的に例示するならば、



\* 化物としては特に限定されず、例えば一般式4に示す構造を有するものが例示される。



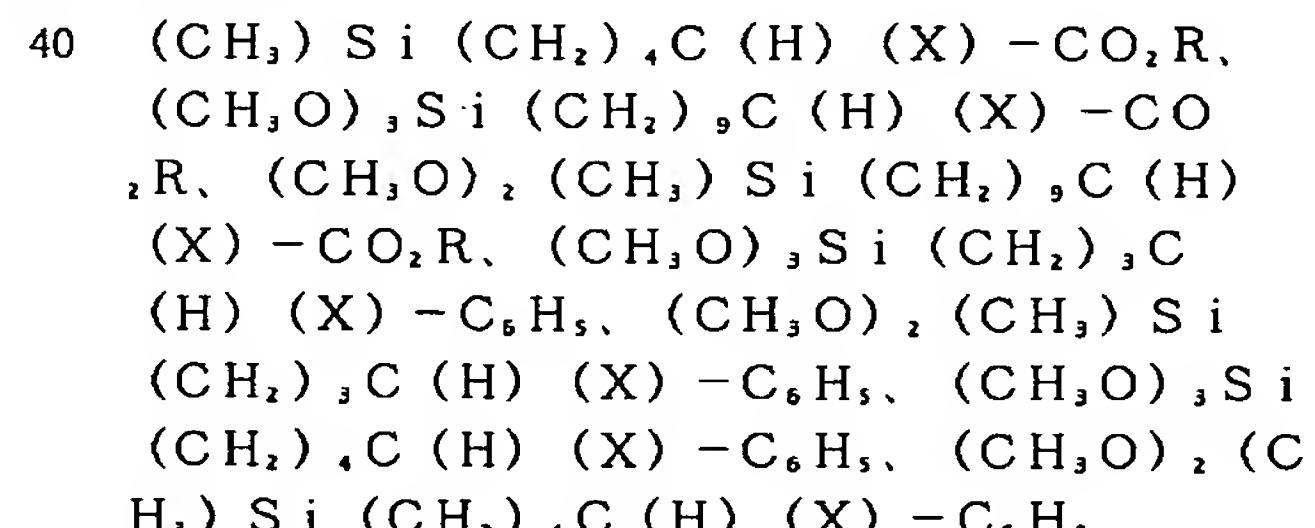
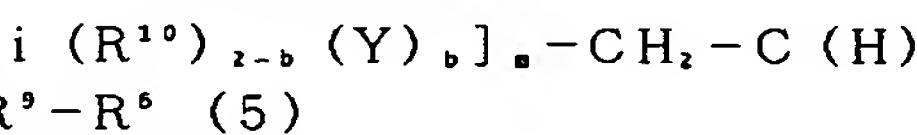
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素) 等が挙げられる。

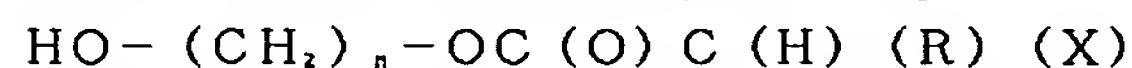
【0026】上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン

化物としてはさらに、一般式5で示される構造を有するものが例示される。



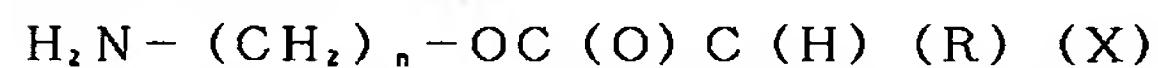
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)等が挙げられる。

【0027】上記ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

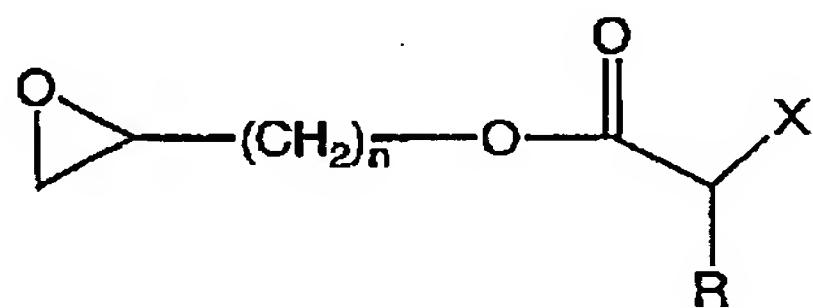


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

上記エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0028】

【化5】



【0029】(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、nは1～20の整数)

#### 原子移動ラジカル重合の触媒

上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、好ましいものとして、7、8、9、10、11族の遷移金属錯体が、さらに好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2,2'-ビビリジル及びその誘導体、1,10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ )も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、2価のニッケルのビストリフェニルホ

スフィン錯体( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体( $\text{NiBr}_2(\text{PBU}_3)_2$ )も、触媒として好適である。

#### 溶媒・重合条件

本発明のリビングラジカル重合は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化

- 10 メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、ブロバノール、イソブロバノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体
- 20  $\text{CO}_2$ を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0030】重合は、0～200°Cの範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150°Cの範囲である。

#### 分子量

本発明のビニル系重合体の分子量については特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる。

#### 分子量分布

本発明のビニル系重合体の分子量分布、すなわちゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )の比( $M_w/M_n$ )については特に制限はない。しかし、接着性硬化性組成物とした際の溶融粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るために、分子量分布は狭いのが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。

#### アルケニル基導入剤

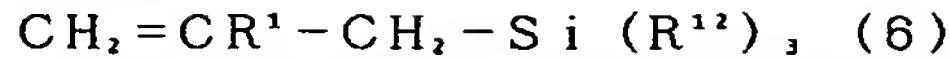
上記のようなリビングラジカル重合系において、一般式1に示される基を有する有機ケイ素化合物を添加すると、重合体の末端にアルケニル基が導入される。



(式中、 $\text{R}^1$ は水素又はメチル基である。)

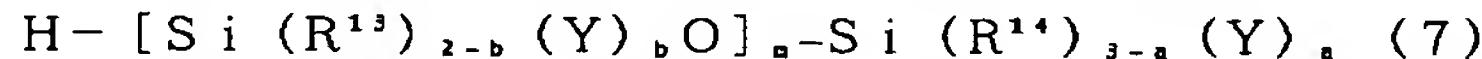
一般式1に示される基を有する有機ケイ素化合物は、特に限定はされないが、例えば一般式6で示される化合物

である。



(式中、R<sup>1</sup>は水素又はメチル基であり、R<sup>12</sup>は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、アルコキシ基、または(R')<sub>3</sub>Si—(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい)、で示されるトリオルガノシロキシ基、あるいはあるいは水酸基または加水分解性基を示し、R<sup>12</sup>は同一であってもよく、異なっていてもよい。

【0031】中でも、以下の群から選ばれる化合物であることが好ましい。(メタ)アリルトリメチルシラン、(メタ)アリルトリクロロシラン、(メタ)アリルフェニルジクロロシラン、(メタ)アリルメチルジクロロシラン、(メタ)アリルジメチルクロロシラン、(メタ)アリルジフェニルクロロシラン、(メタ)アリルフェニル\*



(式中、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')$ <sub>3</sub>SiO—( $R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^{13}$ または $R^{14}$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、 $a + m b \geq 1$ であることを満足するものとする)で表される化合物が例示される。

【0033】上記Yで示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカブト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $a + m b$ 、すなわち、加水分解性基の総数は、 $a + m b$ で表すことができる。

う、加水分解性基の総和は、1～5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なっていてもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は、1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合には20個程度まであってもよい。

〔0034〕上記一般式7におけるR<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>の具体例としては、例えば、メチル基やエチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル

## \*ルジメチルシラン。

## アルケニル基導入条件

一般式1で示される有機ケイ素化合物を添加して、重合体末端にアルケニル基を導入する反応条件は、上述したリビングラジカル重合の条件と同じで構わない。

〔0032〕リビングラジカル重合系に上記有機ケイ素化合物を添加する時期は特に限定されないが、重合終点が好ましい。また、リビングラジカル重合によって得られた重合体、あるいは、その重合体の成長末端と同じ構造を有する重合体を、リビングラジカル重合の条件下におき、上記有機ケイ素化合物を反応させても構わない。

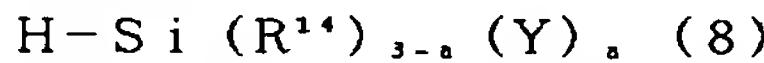
10 造を有する重合体を、リビングラジカル重合の条件下におき、上記有機ケイ素化合物を反応させても構わない。

ヒドロシリル化

本発明の方法により製造された重合体の末端アルケニル基は、ヒドロシリル化反応により架橋性シリル基に変換することができる。これに用いることができるヒドロシリラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式7

基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、  
R' がメチル基やフェニル基等である (R')\_3SiO- で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。

【0035】これらヒドロシラン化合物の中でも、特に  
一般式8



(式中、 $R^{14}$ 、Y、aは前記と同じ。)で表される架橋性基を有するヒドロシラン化合物が、入手容易な点から好ましい。一般式7または8で示される架橋性基を有するヒドロシラン化合物の具体例としては、



30  $\text{H}_3\text{C}\text{I}$ 、 $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $\text{HSi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OCH}_3$ 、 $\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OCH}_3)$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{HSi}(\text{CH}_3)[\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_3$

40 (ただし、上記化学式中、 $C_6H_5$ はフェニル基を示す) 等が挙げられる。

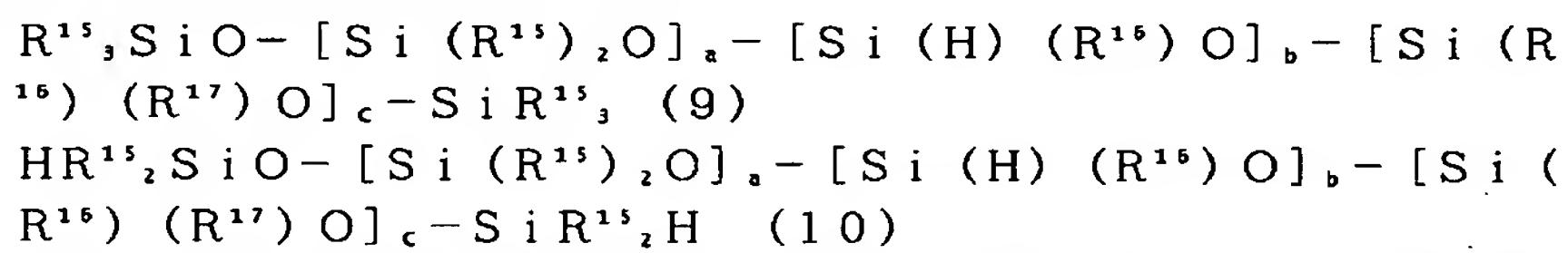
【0036】上記架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、主鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体に付加させる際には、ヒドロシリル化触媒が使用される。このヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、及び、遷移金属触媒等が挙げられる。上記ラジカル開始剤としては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、

## 50 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルペルオキ

シ) ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼン等のジアルキルペルオキシド; ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、m-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド; 過安息香酸-t-ブチル等の過酸エステル; 過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシル等のペルオキシジカーボネート; 1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等のペルオキシケタール等が挙げられる。

【0037】また、上記遷移金属触媒としては特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルdehyド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体等が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, RuCl<sub>3</sub>, IrCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, NiCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>4</sub>等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。

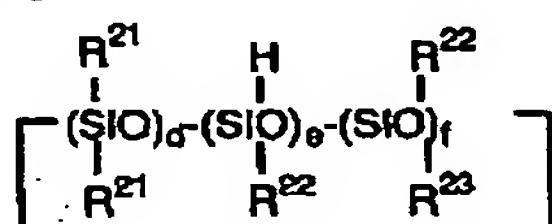
【0038】触媒量としては特に制限はないが、(A) \*



(式中、R<sup>15</sup>及びR<sup>16</sup>は、同一若しくは異なって、炭素数1~6のアルキル基、又は、フェニル基を表す。R<sup>17</sup>は、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。aは、0~100の整数を表す。bは、2~100の整数を表す。cは、0~100の整数を表す。)、及び、下記一般式(11)で表される環状ポリシロキサン;

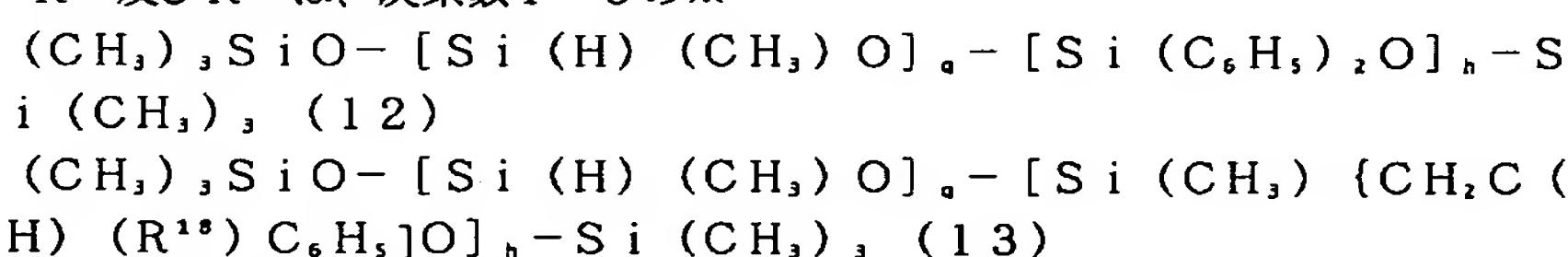
【0041】

【化6】



(11)

【0042】(式中、R<sup>21</sup>及びR<sup>22</sup>は、炭素数1~6の※



(式中、R<sup>18</sup>は、水素又はメチル基を表す。gは、2~100の整数を表す。hは、0~100の整数を表す。)

\*成分のアルケニル基1molに対し、10<sup>-1</sup>~10<sup>-8</sup>molの範囲で用いるのが良く、好ましくは10<sup>-3</sup>~10<sup>-6</sup>molの範囲で用いるのがよい。10<sup>-8</sup>molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので10<sup>-1</sup>mol以上用いないのが好ましい。

#### 附加型硬化

本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体より、これを主剤とする硬化性組成物を得ることができる。すなわち、本発明の硬化性組成物は、(A)本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体、及び、(B)ヒドロシリル基含有化合物を含有するものである。

【0039】(A)成分のビニル系重合体は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を混合して用いてもよい。(A)成分の分子量としては特に限定されず、500~100000の範囲にあるのが好ましく、3000~50000の範囲にあるのがより好ましい。500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、100000以上であると、非常に高粘度又は溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

【0040】(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に限定されず、各種のものを用いることができる。すなわち、下記一般式9又は10で表される鎖状ポリシロキサン;

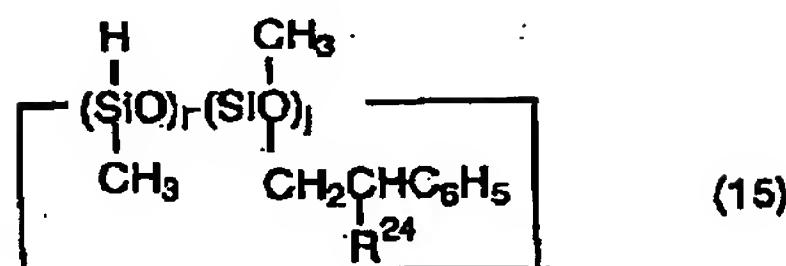
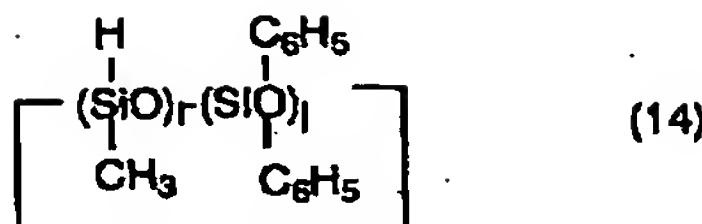
※アルキル基、又は、フェニル基を表す。R<sup>23</sup>は、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、又は炭素数7~10のアラルキル基を表す。dは、0~8の整数を表す。eは、2~10の整数を表す。fは、0~8の整数を表す。なお、d、e及びfは、3≤d+e+f≤10を満たす。)を用いることができる。

【0043】これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのポリシロキサンの中でも、ビニル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有するポリシロキサンが好ましい。このような化合物の例として、下記一般式12又は13で表される鎖状ポリシロキサン、及び、下記一般式14又は15で表される環状ポリシロキサンが挙げられる。

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>は、フェニル基である。)

50 【0044】

【化7】



【0045】(式中、R<sup>24</sup>は、水素又はメチル基を表す。iは、2～10の整数を表す。jは、0～8の整数を表す。なお、i及びjは、3≤i+j≤10の関係を満たす。C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>は、フェニル基である。)

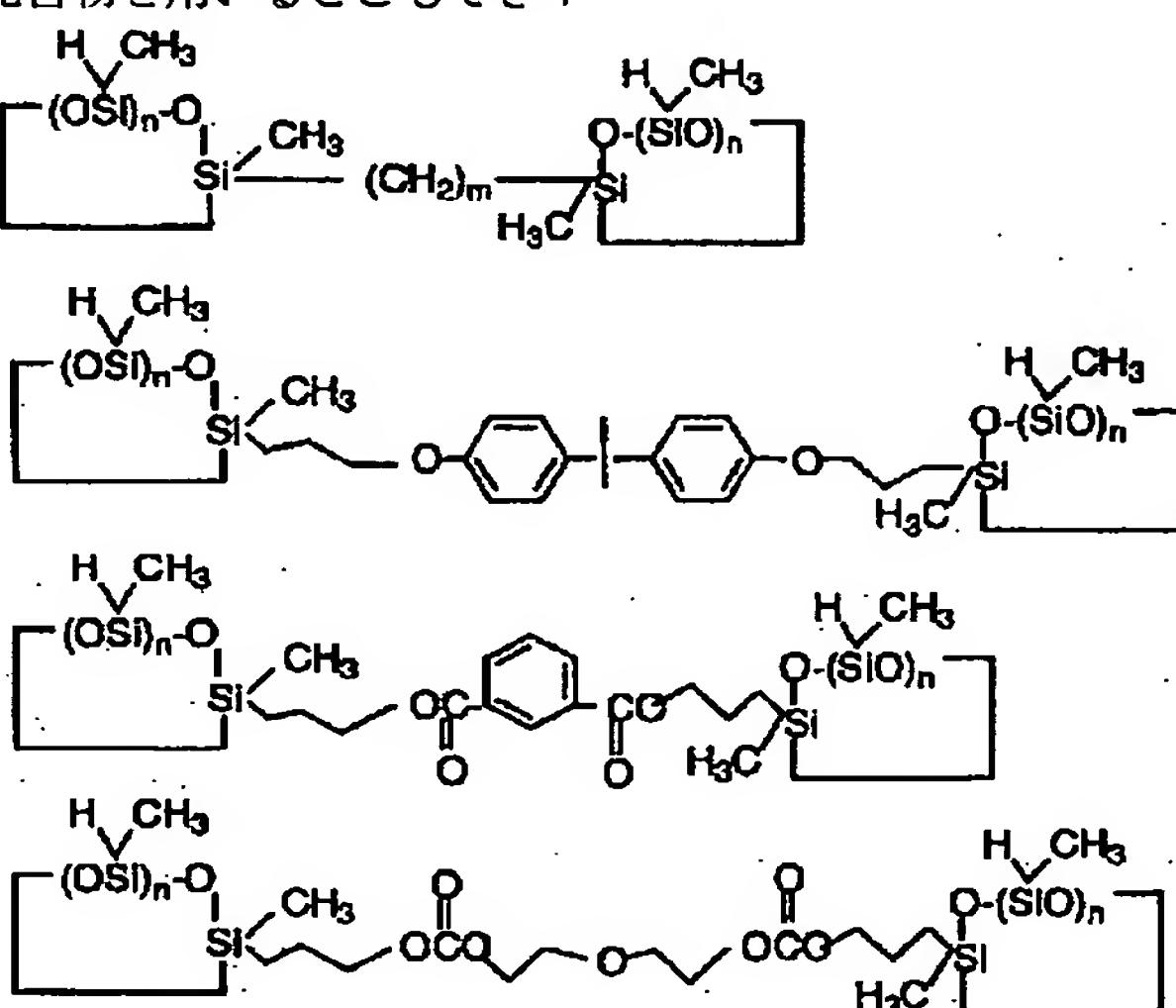
更に、(B)成分のヒドロシリル基含有化合物として、上記一般式9～15で表されるポリシロキサンに対して、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもでき\*

\*る。上記の2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の炭化水素系化合物；O,O'-ジアリルビスフェノールA、3,3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物；ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物；ジェチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物等が挙げられる。

【0046】このような化合物は、ヒドロシリル化触媒の存在下、上記一般式9～15のポリシロキサンに対して、少量の上記アルケニル基含有低分子化合物をゆっくり滴下することにより得られる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたヒドロシリル基含有化合物の除去のしやすさ、及び、(A)成分であるビニル系重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。

【0047】

【化8】



(nは2～4の整数、mは6～10の整数)

【0048】(nは、2、3又は4である。mは、5～10の整数である。)

本発明の硬化性組成物において、ビニル系重合体(A)とヒドロシリル基含有化合物(B)は、任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が、0.2～5の範囲にあることが好ましく、0.4～2.5であることがより好ましい。モル比が5以上になると、硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.

2より小さくすると、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラックやボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0049】成分(A)と成分(B)との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を更に添加してもよい。このようなヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、既に述べたものを全て用いることができる。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分

のアルケニル基 $1\text{ mol}$ に対し、 $10^{-1}\sim 10^{-8}\text{ mol}$ の範囲で用いるのが好ましく、より好ましくは $10^{-3}\sim 10^{-6}\text{ mol}$ の範囲である。 $10^{-8}\text{ mol}$ より少ないと硬化が十分に進行しない。また、ヒドロシリル化触媒は高価であるので、 $10^{-1}\text{ mol}$ 以上は用いないのが好ましい。

【0050】上記硬化性組成物において、2成分(A)及び(B)と、必要に応じて上記ヒドロシリル化触媒とを混合し硬化させれば、深部硬化性の優れた均一な硬化物を得ることができる。硬化条件については特に限定されず、一般に $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30\text{ }^\circ\text{C}\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ で硬化するのがよい。特に、 $80\text{ }^\circ\text{C}\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ の高温では10秒～1時間程度の短時間で硬化するものも得られる。硬化物の性状は、用いる(A)ビニル系重合体及び(B)ヒドロシリル基含有化合物の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

#### 縮合型硬化

本発明においては、上記の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を主成分とする硬化性組成物を調製することもできる。

【0051】この硬化性組成物においては、主成分である架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を、単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いてもよい。その分子量については特に制限はないが、 $500\sim 100000$ の範囲にあるのが好ましく、 $3000\sim 50000$ の範囲がより好ましい。分子量が $500$ 以下であると、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、 $10000$ 以上であると、ハンドリングが困難になる。

【0052】架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体は、水分と接触すると、架橋反応により3次元化して硬化する。加水分解速度は、温度、湿度、及び、架橋性シリル基の種類により変化するので、使用条件に応じて適切な架橋性シリル基を選択しなければならない。また、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の保存の際には、水分との接触を可能な限り断つ必要がある。

【0053】上記硬化性組成物の硬化反応を促進するために、硬化触媒を添加してもよい。触媒としては、テトラブチルチタネート、テトラブロビルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシリルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロビルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジ

ン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ(5, 4, 6)ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、 $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロビルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。その使用量としては特に制限はないが、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に対し、 $0.01\sim 10$ 重量%用いるのが好ましい。

【0054】主成分である架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に、必要に応じて上記硬化触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。硬化条件としては特に限定されず、一般に $0\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ で1時間～1週間程度である。硬化物の性状は、用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

用途  
本発明の硬化性組成物の用途は特に限定されないが、シーリング材、接着剤、粘着材、弹性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ボッティング材、フィルム、ガスケット、各種成形材料、人工大理石等である。中でもシーリング材が好ましい。本発明の重合体は主鎖が炭素-炭素結合で構成されているので、耐熱性、耐候性が高いシーリング材として用いることが可能である。

#### 【0055】

【実施例】以下に、この反応の具体的な実施例を示すが、この反応は、下記実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

30 mLの耐圧ガラス反応器に、アクリル酸ブチル(2.5 mL、2.24 g、 $17.5\text{ mmol}$ )、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジブロモ-p-キシレン(92.5 mg、 $0.35\text{ mmol}$ )、臭化第一銅(50 mg、 $0.35\text{ mmol}$ )、2, 2'-ビビリジル(163 mg、 $1.05\text{ mmol}$ )、および酢酸エチル(2 mL)、アセトニトリル(0.5 mL)を仕込み、真空脱揮を2回行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を $130\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱し、3時間反応させた。室温に冷却した後、アリルトリメチルシラン(239 mg、 $2.1\text{ mmol}$ )を添加し、 $130\text{ }^\circ\text{C}$ で12時間反応させた。混合物を酢酸エチル(20 mL)で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有

機器をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥し、揮発分を減圧下留去した。末端にアルケニル基を有するポリアクリル酸メチルを得た(収量2.05g)。重合体の数平均分子量はGPC測定により(ポリスチレン換算)により6300、分子量分布は1.59であった。<sup>1</sup>H NMR分析より、アリル基が導入されていることが確認された。

## 【0056】実施例2

100mLのガラス反応器に、アクリル酸ブチル(50mL、44.7g、349mmol)、ジエチル2,5-ジブロモアジペート(1.57g、4.36mmol)、臭化第一銅(500mg、3.49mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン(212mg、1.37mmol)、およびアセトニトリル(5mL)を仕込み、窒素下、70°Cで重合を行った。90分後、重合\*

\*率が95%になった時点で、アリルトリメチルシラン(4.16mL、2.99g、26.2mmol)を添加し、70°Cで8時間反応させた。混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通して、触媒を除去した。<sup>1</sup>H NMR分析より、生成した重合体にアリル基が導入されていることが確認された。

## 【0057】

【発明の効果】本発明によれば、これまで製造するのが困難であった、末端にアルケニル基を有し、更に分子量や分子量分布が制御されたビニル系重合体を簡便に得ることができる。さらに、この重合体そのもの、あるいは、末端を架橋性シリル基に変換したもの用いて硬化性組成物にすることができる。この重合体は耐候性が高い等の優れた特性を有する。

## フロントページの続き

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I           | テーマコード(参考) |
|--------------------------|------|---------------|------------|
| C 08 G 77/442            |      | C 08 G 77/442 | 4 J 1 0 0  |
| C 09 K 3/10              |      | C 09 K 3/10   | E          |

## (72)発明者 藤田 雅幸

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘  
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

## (72)発明者 藤田 直

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘  
淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

F ターム(参考) 4H017 AA03 AA04 AB01 AB15 AC16  
4J011 BB02 BB10 HA03 HA04 HB06  
HB13 HB21 HB22  
4J015 DA13 EA05 EA06  
4J027 AA01 AA02 AA03 AA04 AA08  
BA01 CA10 CC03 CD08  
4J035 BA01 CA02N CA02U CA021  
GA02 GB05 GB08 LA03 LB03  
4J100 AA02P AA03P AB02P AC02P  
AC03P AC04P AC24P AC26P  
AD03P AG02P AG04P AJ02P  
AJ09P AK32P AL03P AL04P  
AL09P AL10P AL79P AM02P  
AM15P AM43P AM45P AM47P  
AM48P AP16P AS02P AS03P  
BA05P BA08P BA30P BA77P  
BB17P BB18P BC04P BC43P  
FA03 FA08 HC80